Über einige Derivate

des

5-Acetamino-1.2-Naphtochinons.

Über eine neue Akridinsynthese.

Von

Dr. Anton Ferdinand Denk.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545314_0046

Über einige Derivate

des

5-Acetamino-1.2-Naphtochinons.

Uber eine neue Akridinsynthese.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

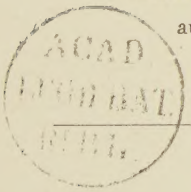
zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Anton Ferdinand Denk

aus Klattau in Böhmen.



Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1903

Meinen Eltern

in unwandelbarer Treue und Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde während des Sommersemesters 1900, des Wintersemesters 1900/1901 und des Wintersemesters 1902/1903 im chemischen Laboratorium der Universität Genf unter Anleitung des Herrn Dr. Kehrmann ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem sehr verehrten Lehrer für das Interesse und die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit angedeihen liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Herrn Prof. Dr. Graebe, dem Vorsteher des genannten Laboratoriums in Genf, und Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki in Freiburg (Schweiz) für das mir stets erwiesene Wohlwollen aufs Beste zu danken, ist mir eine angenehme Pflicht.

EINLEITUNG.

Frühere Untersuchungen [1] haben einige interessante Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe der bisher bekannten Isomeren des Rosindulins ergeben. Von den 26 theoretisch möglichen Isorosindulinen ist etwa nur die Hälfte dargestellt worden. Mit Rücksicht auf die erwähnten Beziehungen war es wünschenswert, die Reihe durch Darstellung neuer Repräsentanten zu vervollständigen. Auf Veranlassung von Herrn Dr. Kehrmann habe ich mich mit diesbezüglichen Versuchen beschäftigt.

Von den verschiedenen bis jetzt zur Synthese bekannt gewordenen Methoden schien mir diejenige am aussichtsvollsten, welche auf der Kondensation von Acetaminoderivaten des β-Naphtochinons mit Phenyl-o-phenylendiamin beruht.

Von den 6 theoretisch möglichen Acetaminoderi-

[1] Archives des sciences physiques et naturelles. IV période. **X**, 1.

vaten des β-Naphtochinons waren zur Zeit folgende vier synthetisch dargestellt:

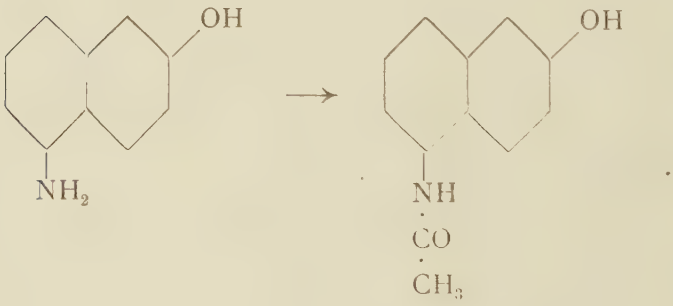
3-Acetamino-1.2-naphtochinon von Kehrmann und Zimmerli [1].

4-Acetamino-1.2-naphtochinon von Kehrmann und Markusfeld [2].

6-Acetamino-1.2-naphtochinon von Kehrmann und Matis [3].

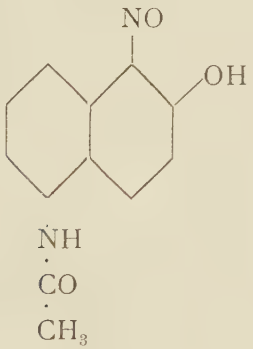
7-Acetamino-1.2-naphtochinon von Kehrmann und Wolff [4].

Ein fünftes Isomeres, das 5-Acetamino-1.2-naphtochinon, habe ich, ausgehend vom 5-Amino-2-naphtol, mittelst folgender Umwandlungen erhalten. Durch Acetylierung desselben mit Essigsäureanhydrid erhielt ich, entsprechend nachstehendem Schema, das am Stickstoff acetylierte Monoacetylderivat:

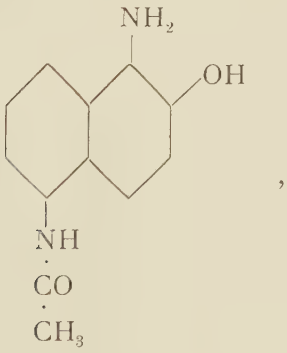


[1] Ber. XXXI, 2405.
[2] Ber. XXVII, 3337.
[3] Ber. XXXI, 2413.
[4] Ber. XXXIII, 1538.

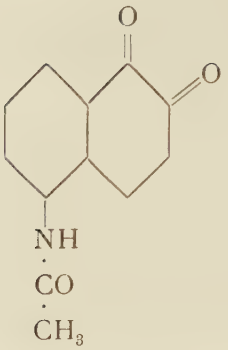
Dieses wurde durch Einwirkung von salpetriger Säure in das entsprechende Nitrosoderivat,



übergeführt. Durch Reduktion desselben erhielt ich das 5-Acetyl-1.5-diamino-2-naphtol:



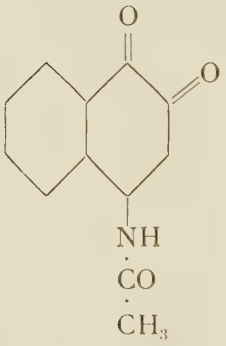
aus welch' letzterem durch Oxydation das 5-Acetamino-1.2-naphtochinon,

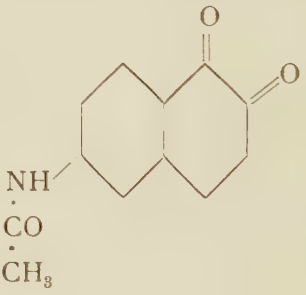


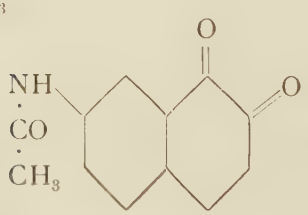
,

dargestellt wurde. Hierdurch erhöht sich die Anzahl der bekannten Acetaminoderivate des β-Naphtochinons auf fünf.

Von den bisher bekannten Isomeren kondensieren sich nur die folgenden drei:

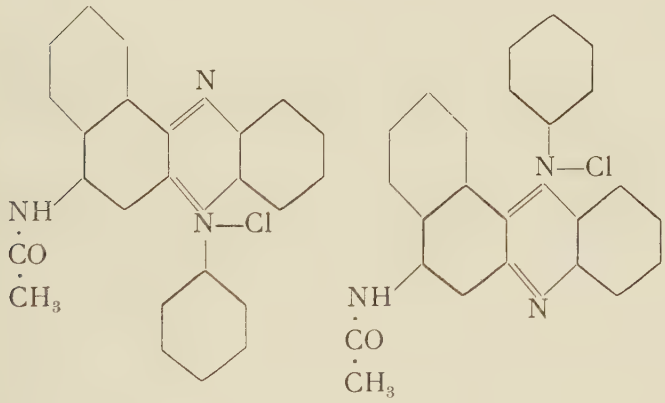






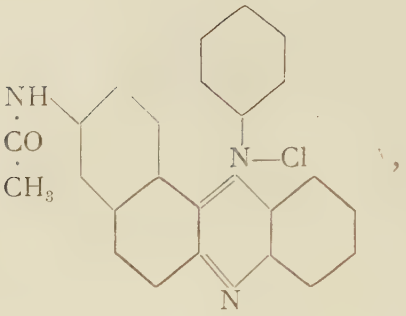
mit Phenyl-o-phenylendiamin.

Mit dem ersten beschäftigten sich Kehrmann und Hertz [1], welche aus demselben mit o-Amidodiphenylamin durch Kondensation zwei isomere Azoniumbasen darstellten und diese durch das verschiedene Verhalten ihrer wässerigen Lösungen gegen Ammoniumcarbonat von einander trennten. Die entsprechenden Chloride haben folgende Konstitution:



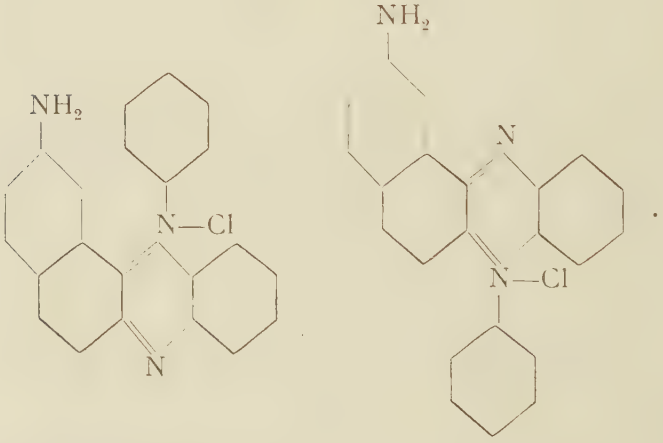
Das 6-Acetamino-1.2-naphtochinon kondensierten Kehrmann und Ravinson [2] mit Phenyl-o-phenylendiaminchlorhydrat und erhielten das 7-Acetaminophenylisonaphtophenazoniumchlorid:

[1] Annalen der Chem. **290**, 262.
[2] Ber. XXXII, 927.



welches durch Abspaltung der Acetylgruppe das entsprechende Isorosindulin ergab.

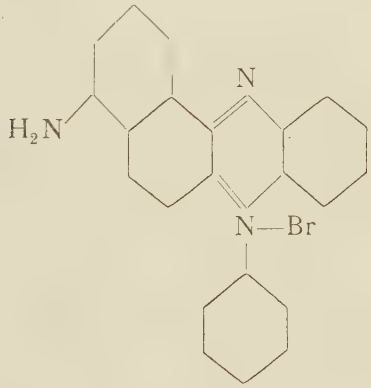
Das dritte, das 7-Acetamino-1.2-naphtochinon, wurde von Kehrmann und Wolff [1] untersucht. Sie erhielten aus demselben durch die gleiche Kondensation und nachherige Verseifung die beiden folgenden Isorosinduline:



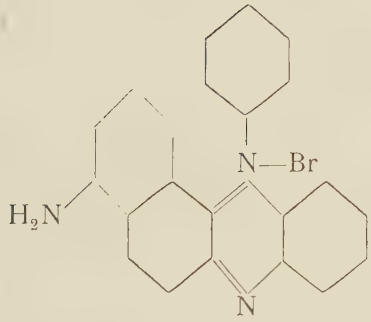
[1] Ber. XXXIII, 1538.

Aus dem 5-Acetamino-1.2-naphtochinon erhielt ich, wie im experimentellen Teil meiner Arbeit ausführlich beschrieben ist, durch Kondensation mit Phenyl-o-phenylendiamin zwei Acetylisorosinduline und nach Abspaltung des Acetyls und Zusatz von Natriumbromid zwei Isorosinduline von folgender, genau bestimmter Konstitution :

I.



II.



Das erste löst sich mit blauvioletter, das zweite mit grünlich-blauer Farbe in Wasser. Wie diese

beiden Isorosinduline mit zwei bereits bekannten Vertretern dieser Körperklasse identifiziert werden konnten, ist aus Nachfolgendem zu ersehen.

Kehrmann und Filatoff [1] erhielten aus Phenylnaphtophenazoniumnitrat durch Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure bei 0° ein Gemisch von Nitrokörpern, von denen zwei als Mononitroderivate isoliert wurden und 90 % der Gesamtausbeute ausmachten. Der eine Körper war ein schwer lösliches, der andere ein leichter lösliches Nitrat. Beide Nitrate wurden durch Reduktion in die entsprechenden Amine übergeführt. Diese beiden Isorosinduline wurden damals vorläufig mit den Nummern 8 und 9 bezeichnet in der Erwartung, dass spätere Versuche ihre Konstitution aufklären würden.

Von diesen erwies sich Nr. 9 mit dem einen der beiden von mir dargestellten blau-violetten Isomeren identisch. Hierdurch folgt für das von Kehrmann und Filatoff erhaltene Isomere die Stellung der Aminogruppe und gleichzeitig folgt für diesen Körper aus seiner von Filatoff beobachteten Bildungsweise aus Phenylnaphtophenazonium, dass er ein Derivat des letzteren ist. Dem blau-violetten Isorosindulin kommt demnach die nunmehr eindeutig bestimmte Konstitutionsformel I zu. Hieraus konnte ich bereits den Schluss ziehen, dass das von mir erhaltene grünblaue Isomere der einzig übrigbleibenden Formel II entsprechen muss.

In Bestätigung dieser Schlussfolgerung ergab sich

[1] Ber. XXXII, 2627.

die Identität des grünblauen Isomeren mit einem von Kehrmann und Steiner [1] durch Nitrieren und Reduzieren des Phenyl*iso*naphtophenazoniums erhaltenen Isorosindulin. Da sich aus der von mir beobachteten Bildungsweise die Stellung der Aminogruppe ergibt, so erscheint auch die Formel des zweiten grünblauen Isomeren nunmehr eindeutig bestimmt.

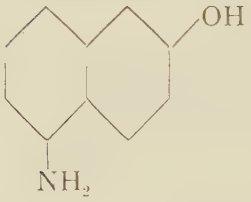
Einige im experimentellen Teil beschriebene Beobachtungen haben mich veranlasst, im Anschluss an das Studium des Acetaminonaphtochinons die Einwirkung von Kondensationsmitteln, insbesondere von Chlorzink, auf die Acetylderivate aromatischer Monamine zu studieren. Diese Versuche, welche zu einigen neuen Akridinderivaten führten, sind in der zweiten Abteilung des experimentellen Teils näher beschrieben.

[1] Ber. XXXIII, 3276.

EXPERIMENTELLER TEIL[1].

I. Abteilung.

5-Amino-2-naphtol[2],



5 g des dunkelgrau gefärbten von Casella und Cie. in Frankfurt bezogenen techn. 5 Amino-2-naphtols werden zum Zwecke der Reinigung in 150 ccm Wasser und 20 ccm 20-prozentiger Salzsäure gelöst und die saure Lösung durch tropfenweises Hinzufügen von Ammoniak neutralisiert, worauf die Ver-

[1] Vergl. die Abhandlung von Kehrmann und Denk, Berichte XXXIII, 3295.

[2] P. Friedländer und St. Szymanski, Ber. XXV, 2076; P. Friedländer u. W. H. Kielbasinski, Ber. XXXIX, 1979.

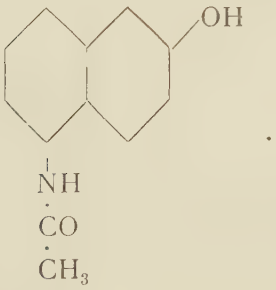
unreinigungen ausfallen. Nach dem Filtrieren wird mit Ammoniumcarbonat in geringem Überschuss gefällt. Das Aminonaphtol scheidet sich in Gestalt glänzender, weisser Nadeln fast vollständig aus. Nun ist dasselbe zur Weiterverarbeitung genügend rein. Aus heissem Wasser, in welchem der Körper ziemlich gut löslich ist, erhält man lange, beinahe farblose Nadeln, welche unter Zersetzung zwischen 183–185° schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

0,1753 g der bei 110° zur Konstanz getrockneten Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 733 mm und einer Temperatur von 19° 13,9 ccm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_9NO$:
N 8,79 %	8,80 %.

5-Acetamino-2-naphtol,



Das mit Ammoniumcarbonat gefällte, nach dem vollständigen Erkalten abgesaugte und gut getrocknete

Aminonaphtol wird nun in einen Kolben gebracht und durch rasches Hinzugeben von Essigsäureanhydrid unter heftigem Schütteln acetyliert. Die Acetylierung geht unter ziemlich starker Erwärmung rasch vor sich. Nach dem Übergiessen mit Essigsäureanhydrid geht zunächst alles in Lösung, aber bald darauf fällt das gebildete Acetylprodukt aus und erstarrt zu einem dicken Brei des Monoacetylderivats. Man saugt es ab, wäscht es mit Äther und krystallisiert es aus verdünntem Alkohol, zur Analyse am besten aus heissem Wasser um. Aus ersterem erhält man graue Nadeln vom Schmelzpunkt 213–214°, aus Wasser beinahe farblose, nadelförmige Krystalle. Ausser in Alkohol und Wasser ist das Acetylaminonaphtol auch in Eisessig löslich. Aus dem ätherhaltigen Filtrate kann noch etwas Acetylderivat gewonnen werden. Man zerstört durch Wasser das Essigsäureanhydrid, verjagt den Äther durch einen Luftstrom, neutralisiert die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat und krystallisiert das ausfallende Produkt am besten aus heissem Wasser um.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

N-Bestimmung:

Bei einem Barometerstande von 726 mm und einer Temperatur von 25° C. ergaben

0,1553 g Substanz
10,8 ccm Stickstoff.

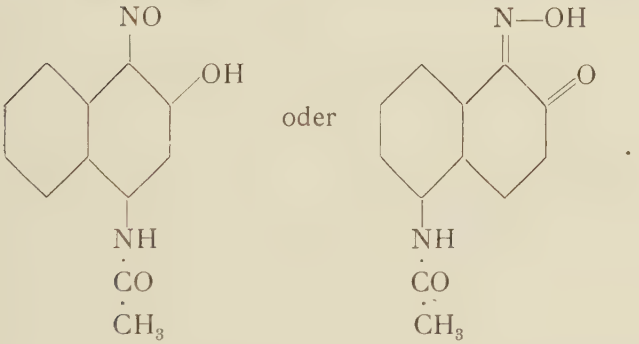
Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_2$:
N 7,39 %	6,96 %.

C- und H-Bestimmung:

0,1160 g Substanz ergaben bei der Verbrennung
0,3054 g CO_2 und
0,0593 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_2$:
C	71,80 %	71,64 %
H	5,68 %	5,47 %.

5-Acetamino-1-nitroso-2-naphtol,



Man löst 5 g Acetaminonaphtol (1 Mol.-Gew.) in der gerade ausreichenden Menge Natronlauge, verdünnt mit einer Lösung von 2,56 g Natriumnitrit (1,5 Mol.-Gew.) in etwa 200 ccm Wasser und fällt mit verdünnter Schwefelsäure den gebildeten Nitrosokörper, welcher allmählich und krystallinisch sich ausscheidet. Da zuweilen auch nicht angegriffenes Produkt ausfällt, löst man abermals durch tropfenweises Hinzufügen von verdünnter Natronlauge und

versetzt wieder mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus Wasser, in dem er ziemlich gut löslich ist, oder aus Alkohol umkrystallisiert, was aber zur Weiterverarbeitung nicht notwendig ist. Ja selbst zur Analyse wurde das Rohprodukt verwandt. Die weiter unten angegebenen Resultate bestätigten die Reinheit des Körpers vollauf. Die Mutterlauge des abgesaugten Körpers ist stark gelb gefärbt und enthält noch ziemlich viel davon. Sie wird am besten durch Ausschütteln mit Äther extrahiert. Durch eine ganz geringe Menge konzentrierter Natronlauge wird die das Oxim enthaltende Ätherschicht bei kräftigem Schütteln entfärbt. Man giesst den obenauf befindlichen Äther vorsichtig ab, verjagt die letzten Spuren desselben durch einen Luftstrom und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Das Oxim fällt in gelben Nadeln aus. Es ist, wie bereits erwähnt, in Wasser und Alkohol leicht löslich, ebenso in Benzol, Chloroform und Eisessig. Bei 200° beginnt es, sich allmählich zu zersetzen, und ist bei 210° vollständig verkohlt.

Zur Analyse wurde es bei 110–120° getrocknet. Für die Formel $C_{12}H_{10}N_2O_3$ sprachen folgende Resultate :

C- und H-Bestimmung :

0,1202 g Oxim ergaben
0,2758 g CO_2 und
0,0483 g H_2O.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_3$:
C	62,57 %	62,61 %
H	4,46 %	4,35 %.

Stickstoff-Bestimmungen :

0,1465 g Oxim ergaben
15,9 ccm Stickstoff bei einem Barometerstande von 734,5 mm und einer Temperatur von 23°.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_3$:
N	11,84 %	12,17 %.

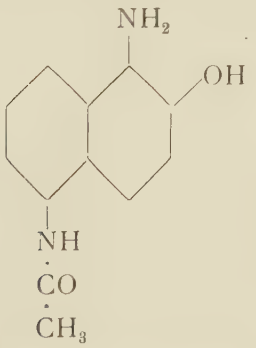
Bei der zweiten Analyse wurden bei einem Barometerstande von 728 mm und bei 24° aus

0,1012 g Substanz
11,5 ccm Stickstoff erhalten, was

12,24 %

ausmacht und der Theorie 12,17 % sehr nahe kommt.

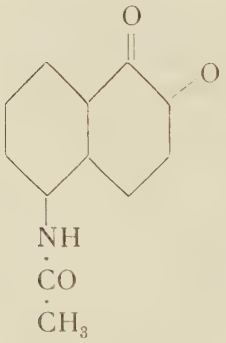
5-Acetyl-1.5-diamino-2-naphtol,



8 g der Nitrosoverbindung werden in einer Lösung

von 23 g Zinnchlorür (d. i. auf 1 Mol. Nitrosokörper 3 Mol. $Sn\,Cl_2 + 2\,H_2O$) in 20-prozentiger Salzsäure fein verrieben. Da Wärmeentwicklung eintritt, muss die Porzellanschale, welche zur Ausführung dieses Prozesses am besten geeignet scheint, mit Eis oder kaltem Wasser gekühlt sein. Die Reduktion verläuft alsdann ganz glatt. Es bilden sich hellgraue Nadeln eines Zinndoppelsalzes. Man lässt das Produkt eine Zeit lang stehen, saugt es nach beendeter Reduktion ab und wäscht es etwas mit 20-prozentiger Salzsäure. Das hellgrau gefärbte Reduktionsprodukt wird in heissem Wasser gelöst, in die Lösung so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis alles Zinn gefällt ist, und filtriert. In Lösung befindet sich das Chlorhydrat des Monoacetyldiaminonaphtols.

5-Acetamino-1.2-naphtochinon,



Aus der farblosen Lösung des Acetyldiaminonaphtols vertreibt man zunächst den Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom und oxydiert es hierauf unter

Umschütteln des Kolbens mit einem geringen Überschuss von schwefelsaurer Bichromatlösung. Die Flüssigkeit färbt sich orangegelb. Das gebildete Chinon befindet sich in Lösung. Aus dieser wird es am besten durch Chloroform extrahiert. Um die Bildung von Emulsionen zu vermeiden, schüttelt man vorteilhafter öfter, aber nicht zu stark aus. Hat man das Chinon in Chloroform aufgenommen, so konzentriert man die orangerote Lösung durch Abdestillieren des Chloroforms auf dem Wasserbade, worauf ziegelrote Nädelchen auskrystallisieren. Die Ausbeute ist befriedigend.

Dieses β-Naphtochinon gibt mit o-Amidodiphenylamin zwei verschiedene Acetylisorosinduline, welche mit bereits dargestellten identifiziert worden sind, mit Ortho-phenylendiamin ein Acetylaminonaphtophenazin.

Das 5-Acetamino-1.2-naphtochinon ist sehr leicht löslich in heissem Wasser, sowie in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, überall mit orangeroter Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in eine hellgelbe übergeht. Es beginnt bei 140° sich zu zersetzen und verkohlt bei 150° vollends. Zur Analyse wurde das Chinon bei 110° getrocknet.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

C- und H-Bestimmung:

0,1050 Substanz ergaben
0,2586 g CO_2 und
0,0422 g H_2O.

Gefunden :	Berechnet für $C_{12}H_9NO_3$:
C 67,17 %	66,98 %
H 4,46 %	4,18 %.

N-Bestimmung :

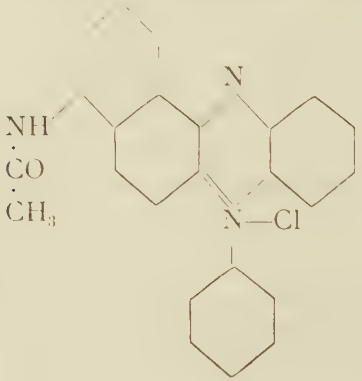
0,1409 g Chinon ergaben bei einem Barometerstande von 731 mm und einer Temperatur von 24° 8,6 ccm Stickstoff.

Gefunden :	Berechnet für $C_{12}H_9NO_3$:
N 6,68 %	6,51 %.

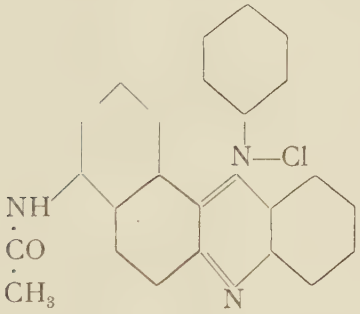
Die Acetylisorosinduline.

Mit o-Amidodiphenylamin liefert das oben beschriebene β-Naphtochinonderivat folgende zwei Acetylisorosinduline :

I. 7-Acetaminophenylnaphtophenazonium-chlorür,

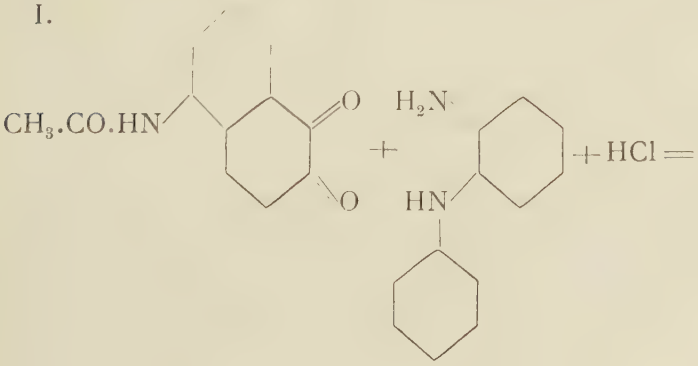


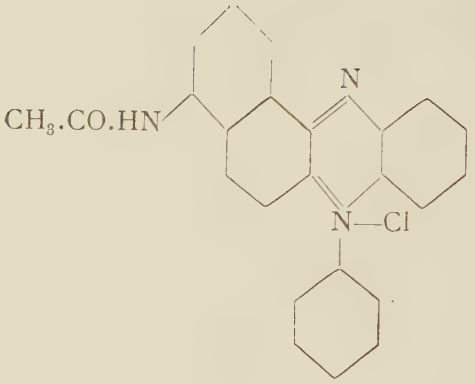
II. 8-Acetamino-phenylisonaphtophenazonium-chlorür,



Bei der Darstellung verfährt man, wie folgt: Man bringt 5 g Chinon (1 Mol.-Gew.) in eine solche Menge Alkohol, dass sich ein dicker Brei bildet und säuert das Gemenge mit zwei Tropfen verdünnter Salzsäure an. Nachdem unter Kühlen umgeschüttelt wurde, versetzt man das Gemenge mit 5,6 g (1,1 Mol.-Gew.) Phenyl-o-phenylendiamin-chlorhydrat und überlässt es während einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Nachstehende Gleichungen mögen den Gang des Prozesses veranschaulichen:

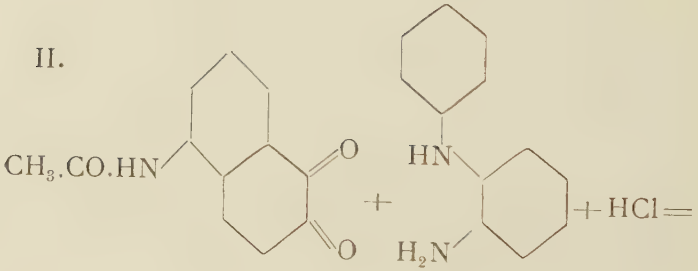
I.



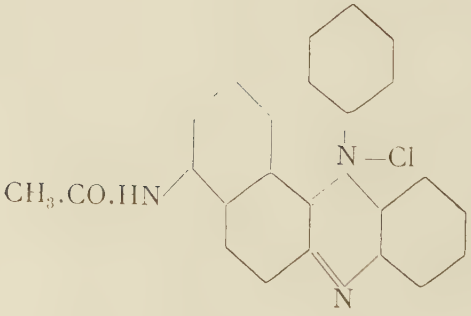


+ 2 H_2O .

II.



+ HCl =



+ 2 H_2O .

Man verdünnt hierauf die Mischung mit Wasser, fällt mit essigsaurem Natrium das überschüssige o-Amidodiphenylamin und entfernt es durch Ausschütteln mit Äther. Durch einen Luftstrom verjagt man die letzten Spuren des Äthers sowie einen Teil des Alkohols, giesst dann die orangerot gefärbte Lösung in eine Porzellanschale und salzt mit festem Kochsalz aus. Allmählich trübt sich die Lösung, und nach zwölfstündigem Stehen sind beide Azoniumchloride in Form eines chocoladenbraunen, krystallinischen Niederschlages ausgefallen. Dieser wird abgesaugt, in heissem Wasser gelöst und von den Verunreinigungen durch Filtrieren befreit.

Die Lösung wird nun mit etwa einem Viertel des Gesamtvolumens gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Schon nach 2–3 Stunden fallen die Krystalle des 7-Acetaminophenylnaphtophenazoniums in Form ganz kleiner Flitter aus, welche behufs Reinigung nach dem Abfiltrieren nochmals in heissem Wasser gelöst und mit gesättigter, reiner Kochsalzlösung gefällt werden. Hierauf erfolgt abermaliges Abfiltrieren und Waschen mit einer kleinen Menge verdünnter Salzsäure.

Das Chlorid des 8-Acetaminophenylisonaphtophenazoniums befindet sich als Hauptbestandteil noch in dem intensiv orangeroten Filtrate. Dieses versetzt man mit dem doppelten Volumen gesättigter Kochsalzlösung und lässt, um eine gute Ausbeute zu erhalten, 24 Stunden stehen. Man saugt den alsdann ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht ebenfalls mit etwas sehr verdünnter Salzsäure.

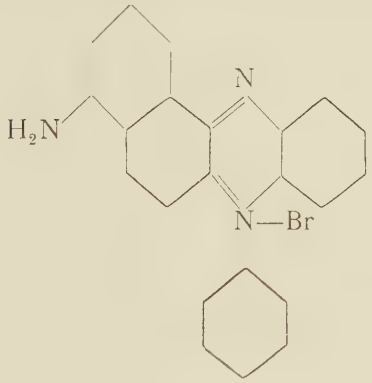
Das 7-Acetaminophenylnaphtophenazoniumchlorür, welches in geringerer Menge (nur cirka 5 % der Gesamtausbeute) erhalten wurde als sein Isomeres, krystallisiert in kupferglänzenden, dunkelchocoladenbraunen Blättchen. Es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Die Lösung zeigt eine orangegelbe Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schmutzig fuchsinroter, in verdünnter mit orangegelber Farbe.

Das 8-Acetaminophenylisonaphtophenazoniumchlorür, das, wie bereits betont, als Hauptprodukt erhalten wurde, krystallisiert in dunkelroten, durchsichtigen Tafeln. Wie sein Isomeres ist es in Alkohol und Wasser sehr leicht und mit orangeroter Farbe löslich. Englische Schwefelsäure löst es mit schmutzig braunroter Farbe, welche auf Wasserzusatz einer orangegelben Platz macht.

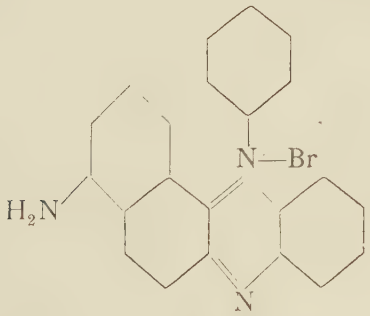
Einer Analyse wurden diese beiden Acetylisorosinduline, wie auch die beiden durch Verseifung erhaltenen, nachfolgend beschriebenen Isorosinduline nicht unterworfen, denn sie zeigten sich, wie aus dem folgenden Kapitel zu ersehen ist, durchaus identisch mit zwei bereits bekannten Vertretern dieser Körperklasse.

Die Isorosinduline.

I. 7-Aminophenylnaphtophenazonium-bromür,



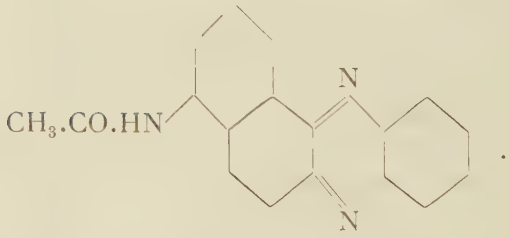
II. 8-Aminophenylisonaphtophenazonium-bromür,



Die beiden Acetylisorosinduline werden, jedes für sich, in 50-prozentiger Schwefelsäure gelöst und behufs Abspaltung des Acetyls erwärmt. Doch darf die Temperatur 100° nicht übersteigen. Wenn die Lö-

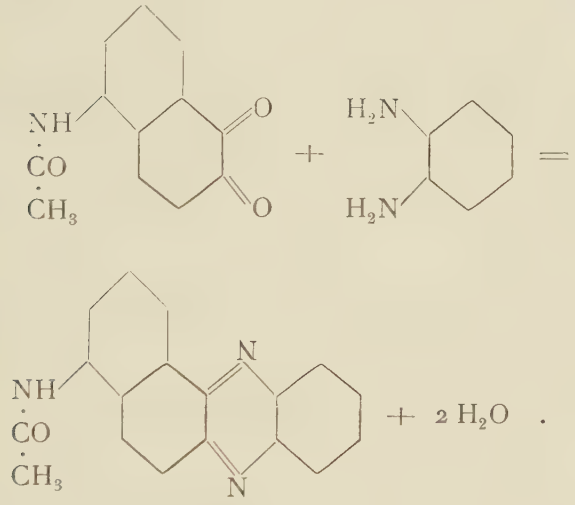
sungen allmählich gelb geworden sind, ist die Verseifung zu Ende. Man verdünnt hierauf mit dem vierfachen Volumen Wasser und neutralisiert die goldgelben Lösungen mit Ammoniumcarbonat. Das Verseifungsprodukt der kupferglänzenden Blättchen, das 7-Aminophenylnaphtophenazonium gibt eine violettblaue Lösung, das der roten Tafeln, das 8-Aminophenylisonaphtophenazonium, eine grünlichblaue Lösung. Fällt man die neutralen Lösungen mit festem Bromnatrium, so erhält man die entsprechenden Bromide. Ersteres ist, wie der direkte Vergleich ergab, identisch mit dem von Kehrmann und Filatoff dargestellten Isorosindulin Nr. 9, das andere ist identisch mit dem von Kehrmann und Steiner gefundenen Isorosindulin Nr. 12. (Vergleiche die Auseinandersetzungen der Einleitung Seite 14 und 15.)

7-Acetylaminonaphtophenazin,



Dasselbe wird quantitativ erhalten durch Kondensation des 5-Acetamino-1.2-naphtochinons mit Orthophenylendiamin, und zwar wendet man auf 1 Mol. des Chinons 1 1/4 Moleküle des Diamins an.

Die Kondensation erfolgt nach der Gleichung :



0,54 g fein gepulvertes Chinon werden in cirka 10 ccm Alkohol suspendiert und mit 0,57 g in Alkohol gelöstem und mit Salzsäure angesäuertem o-Phenylendiamin zusammengebracht. Die Reaktion verläuft ganz glatt. Man saugt das gebildete Azin ab und wäscht es mit etwas Wasser. Umkrystallisiert wird es am besten aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol. Es bildet schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 310° und löst sich in englischer Schwefelsäure mit bräunlich blutroter Farbe, welche auf Wasserzusatz in gelb umschlägt.

Das 7-Acetaminonaphtophenazin ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, weniger in Alkohol und Chloroform ; es lässt sich sehr leicht zum 7-Aminonaphtophenazin verseifen.

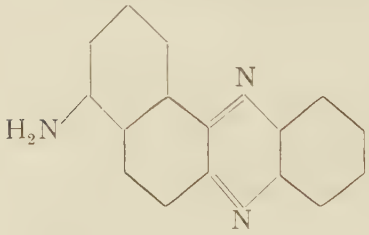
Die Stickstoffbestimmung führte zu folgendem Resultat:

0,1180 Substanz ergaben
15,9 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 22 $^1/_2{}^\circ$ und 729 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{13}N_3O$:
N 14,62 %	14,63 %.

Für die Analyse war die Substanz bei 120° getrocknet worden.

7-Aminonaphtophenazin,



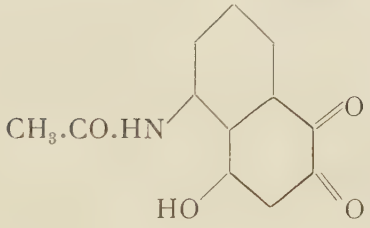
Dasselbe wird erhalten durch Erhitzen des Acetaminonaphtophenazins mit konzentrierter Schwefelsäure unter Abspaltung der Acetylgruppe. Versetzt man die blutrote Lösung mit Ammoniak, so fällt der Körper als ziegelrote Base aus. Die Ausbeute ist sehr gut.

Bei der Verbrennung ergab die bei 110° zur Konstanz getrocknete Substanz folgende Resultate:

0,1036 g lieferten
0,2968 g CO_2 und
0,0438 g H_2O.

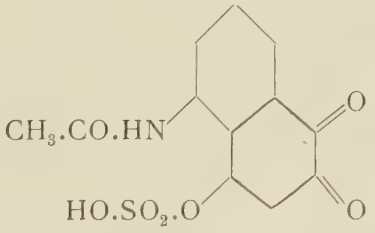
Gefunden :		Berechnet für $C_{16}H_{11}N_3$:
C	78,1 %	78,3 %
H	4,69 %	4,49 %.

5-Acetamino-4-oxy-1.2-naphtochinon,



.

1,5 g 5-Acetamino-1-2-naphtochinon werden in ungefähr 15 ccm englischer Schwefelsäure gelöst. Die violette Lösung wird hierauf mit Wasser verdünnt, worauf die Farbe in gelb umschlägt. Es bildet sich wahrscheinlich ein Schwefelsäureester von folgender Formel:



,

welcher in gelben Nadeln auskrystallisiert. Diese werden abgesaugt und mit verdünnter Sodalösung erwärmt, wobei unter Ersatz des Schwefelsäurerestes durch Hydroxyl Verseifung und Lösung erfolgt. Nach

dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt das Oxychinon in Gestalt gelbbrauner, in Wasser fast unlöslicher Nädelchen aus. Man saugt es ab, wäscht es mit Wasser und krystallisiert es aus Alkohol um.

Das 5-Acetamino-4-oxy-1.2-naphtochinon bildet braune, feine Nädelchen, die in konzentrierter Schwefelsäure mit rot-violetter Farbe löslich sind und bei 210° bis 220° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich mit brauner Farbe in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. Zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet. Nachstehend die Resultate:

0,1438 g Substanz gaben
0,3320 g CO_2 und
0,0538 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_9NO_4$:
C 62,6 %	62,33 %
H 4,15 %	3,89 %.

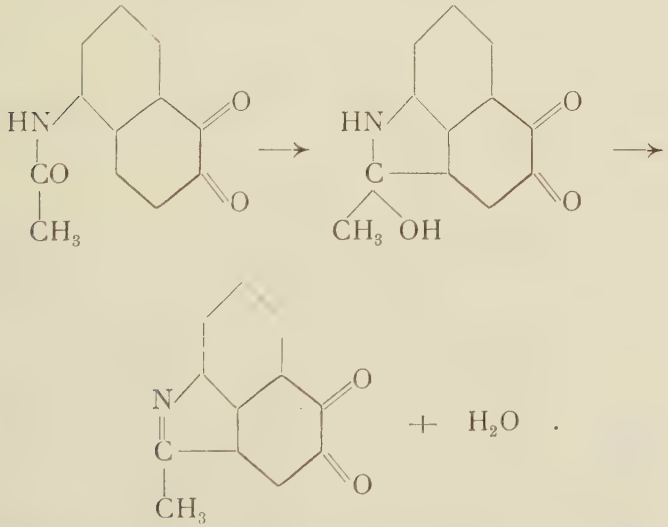
Durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure geht dieses Chinon in das von Kehrmann und Haberkant [1] aus Naphtopikrinsäure erhaltene Aminooxynaphtochinon über. (Privatmitteilung von Herrn Dr. Kehrmann.)

[1] Ber. XXXI, 2420.

II. Abteilung.

Über eine neue Bildungsweise von Akridinderivaten.

Ehe die wahre Natur des in gelben Nadeln krystallisierenden Einwirkungsproduktes der konzentrierten Schwefelsäure auf das Chinon (Seite 33) erkannt worden war, schien es denkbar, dass die Wirkung der Schwefelsäure auf einer Kondensation beruhe, entsprechend folgender Gleichung:

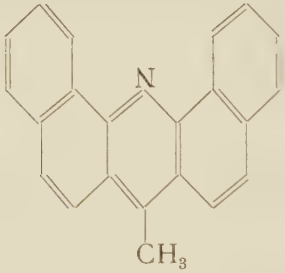


Die Richtigkeit dieser Vermutung sollte durch Darstellung der Muttersubstanz dieses vermeintlichen

Kondensationsproduktes aus Acetyl-α-Naphtylamin erbracht werden. Die Ausführung dieses Versuches ergab jedoch nicht den gesuchten Körper, sondern ein Akridinderivat. Um die allgemeine Anwendbarkeit dieser neuen Akridinsynthese festzustellen, wurde der Versuch gemacht, noch einige andere Acetylderivate von Aminen in gleicher Weise in Akridinderivate umzuwandeln.

Die zu diesem Zwecke ausgeführten Versuche sind in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

Methyl-α-α-Dinaphtakridin,

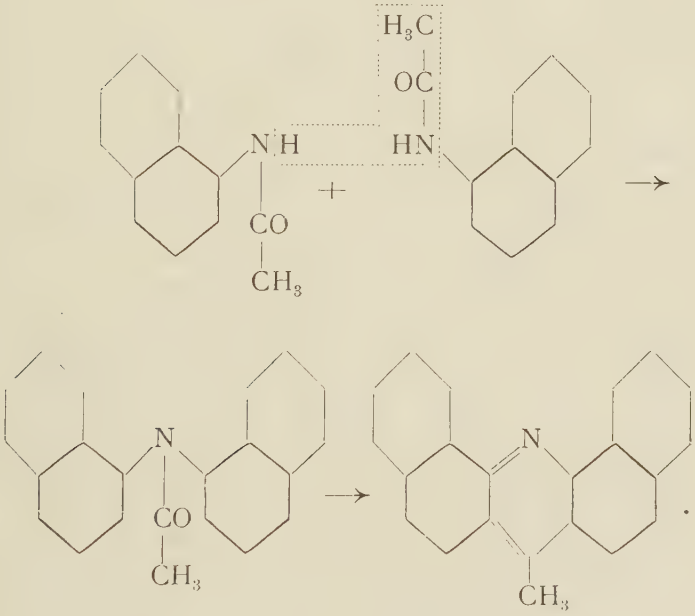


10 g α-Acetnaphtalid werden mit cirka 20 g Zinkchlorid während 10 Stunden auf 240° unter fleissigem Umrühren im Ölbade erhitzt. Die spröde, braune, glänzende Schmelze wird nun in Alkohol gelöst und hierauf die Base mit Ammoniak gefällt. Dieselbe fällt aber zum Teil schmierig aus und wird dann durch Lösen in wenig Alkohol und ziemlich starker Salzsäure und Fällen mit Ammoniak gereinigt.

Die aus Benzol umkrystallisierte Base bildet gelbe Krystalle in zwei Modifikationen, zuerst schwach

gelbe Nädelchen, welche nach längerem Stehen in der Mutterlauge in dicke Tafeln übergehen. Schmelzpunkt 219°. 10 g Acetnaphtalid ergeben eine Ausbeute von 1 g des Akridinderivats.

Die Reaktion erfolgt unter intermediärer Bildung von Acetyl-α-α-Dinaphtylamin, welches weiter, ähnlich der von Bernthsen [1] aus Acetyl-Diphenylamin ausgeführten Synthese des Methylakridins, in Methyl-α-α-Dinaphtakridin übergeht.



Nachfolgend die Resultate der Analysen des bei 120° getrockneten Körpers:

[1] Annalen der Chem. **224**, 34.

Stickstoffbestimmung:

0,1438 g Substanz ergaben 6,3 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 17° und einem Barometerstande von 727 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{15}N$:
N 4,78 %.	4,77 %.

C- und H-Bestimmung:

0,1144 g Substanz ergaben
0,3788 g CO_2 und
0,0586 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{15}N$:
C 90,3 %	90,1 %
H 5,5 %	5,12 %.

Das Methyl-α-α-Dinaphtakridin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe und grünlichblauer Fluorescenz, welche besonders in stark verdünnter Lösung hervortritt. In Alkohol ist es weniger leicht löslich als in Benzol.

Mit Pikrinsäure bildet sich weder in alkoholischer noch benzolischer Lösung ein Pikrat, was auffallend ist; denn im allgemeinen erhält man die Pikrate bei den Akridinen sehr leicht.

Das salzsaure Salz entsteht durch direkte Vereinigung des Akridinderivates mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure. Beim Erkalten der heissen, grünen Lösung fällt es in einige Centimeter langen

Nadeln aus; dieselben sind aber unbeständig und geben schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade ihre Salzsäure quantitativ unter Verwitterung ab. Wasser sowie Alkohol dissoziieren das Salz ebenfalls in Base und Säure. Diese Verbindung ist also trotz ihres schönen Aussehens zur Analyse nicht geeignet.

Ich habe deshalb versucht, das Platindoppelsalz zu bereiten.

Methyl-α-α-Dinaphtakridin-Platindoppelsalz,

$$[C_{22}H_{15}N.HCl]_2PtCl_4 \quad .$$

Das Platindoppelsalz entsteht durch Fällung der salzsauren Lösung mit einer Lösung von Platinchlorid. Es bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend, wenig löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser, und zersetzt sich beim Kochen mit diesem unter Ausscheidung der Base.

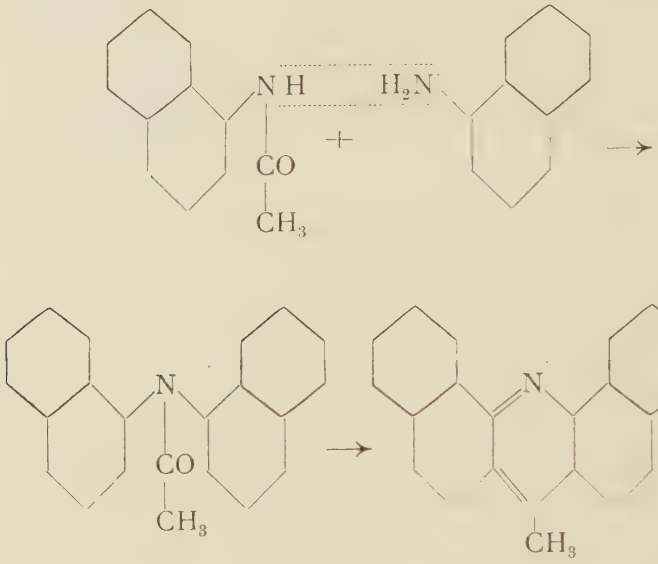
Platinbestimmung:

0,1325 g Platindoppelsalz ergaben
0,0261 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $C_{44}H_{32}N_2Cl_6Pt$:
Pt 19,7 %	19,55 %.

Um die auf Seite 37 erwähnte Annahme der intermediären Bildung eines Acetdinaphtalids experimentell zu prüfen, habe ich, auch in der Erwartung einer besseren Ausbeute, die Darstellung des Methyl-α-α-

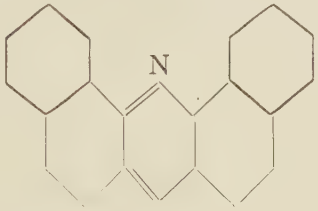
Dinaphtakridins aus einem Gemisch von α-Acetnaphtalid und α-Naphtylamin durch Kondensation mit Chlorzink versucht, entsprechend nachstehendem Schema:



Ich verfuhr, wie oben bereits beschrieben, und erhielt auch dasselbe Akridinderivat vom Schmelzpunkt 219°. Doch war die Ausbeute auch hier nicht befriedigend; denn während 10 g Acetnaphtalid cirka 1 g Akridinderivat lieferten, ergab das Gemisch von 5 g Acetnaphtalid und 5 g Naphtylamin eine Ausbeute von nur 0,5 g, was auch so gedeutet werden könnte, dass bei diesem Versuche die Bildung des Akridinderivates nur aus dem Acetylprodukt erfolgte.

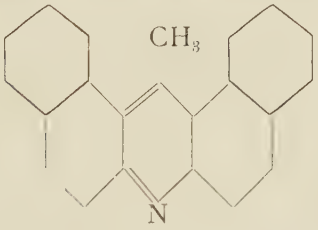
Allein die weiter unten geschilderte Synthese des Methyl-β-β-Dinaphtakridins aus Acetyl-β-β-Dinaphtyl-

amin lässt kaum einen Zweifel, dass die Bildung des Methyl-α-α-Dinaphtakridins aus α-Acetnaphtalid nach dem Schema auf Seite 37 verläuft und dem entstandenen Methyl-α-α-Dinaphtakridin die hier zugeschriebene, sich von α-α-Naphtakridin [1]



ableitende Formel zukommt.

Methyl-β-β-Dinaphtakridin,



Das β-Acetnaphtalid wird durch 48-stündiges, gelindes Sieden einer Lösung von (20 g) β-Naphtylamin in (50 g) Eisessig erhalten. Beim Erkalten der dunkelrot gefärbten Lösung fällt zuweilen etwas β-Dinaphtylamin aus, welches als solches nach dem Umkrystallisieren aus Benzol erkannt wird. In Lösung bleibt das β-Acetnaphtalid, mit etwas β-Naphtylamin und β-Di-

[1] Reed, Journal f. prkt. Chemie [2] **35**, 317.

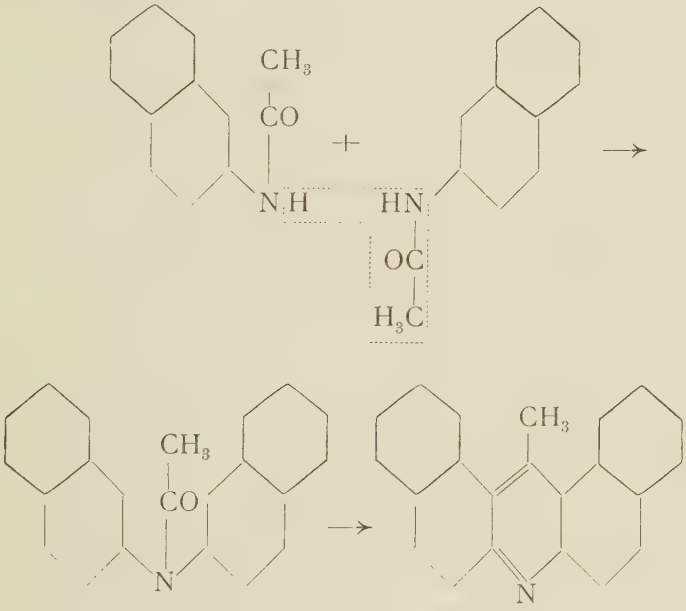
naphtylamin gemengt. Auf Wasserzusatz fallen alle drei aus. Die Trennung geschieht durch Wasser mit etwas Salzsäure, wodurch das β-Naphtylamin in Lösung geht. Nach dem Abfiltrieren wird das rohe β-Acetnaphtalid wiederholt mit heissem Wasser extrahiert und heiss filtriert. Beim Erkalten der wässerigen Lösung fällt das Acetnaphtalid rein und vollständig aus, während Dinaphtylamin auf dem Filter bleibt.

Die Darstellung des entsprechenden Akridins geht analog der Seite 36 beschriebenen vor sich: 10-stündiges Erhitzen im Ölbade auf 240°, wiederholtes Extrahieren der Schmelze mit Alkohol und Salzsäure und Fällen mit Ammoniak. Die Base wird wieder in Alkohol aufgenommen und durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure als Pikrat gefällt. Dieses ist ein hellbraunes, krystallinisches Pulver. Um die freie Base zu erhalten, wird das feingepulverte Pikrat in Alkohol suspendiert und nach dem Erwärmen etwas Ammoniak zugesetzt, worauf alles in Lösung geht. Auf Wasserzusatz fällt der Akridinabkömmling allmählich in gelben Flocken aus. Nach dem Abfiltrieren wird mit warmem Wasser gewaschen. Das gut getrocknete Produkt wird weiter durch Destillation gereinigt und aus Alkohol, worin es im Gegensatz zu seinem Isomeren leicht löslich ist, umkrystallisiert.

Das Methyl-β-β-Dinaphtakridin bildet gelbe Nadeln, die bei 198–199° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, noch leichter in Benzol und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe grün-

lichblaue Fluorescenz, wie das Methyl-α-α-Dinaphtakridin. Mit Salzsäure bildet es ein beständigeres Chlorid, mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz, mit Pikrinsäure ein Pikrat, deren Beschreibung nachstehend folgt.

Die Reaktion geht unter intermediärer Bildung von β-β-Acetdinaphtalid vor sich :



Zur Analyse wurde die Verbindung bei 110° getrocknet.

C- und H-Bestimmung:

0,1175 g Substanz ergaben
0,3907 g CO_2 und
0,0547 g H_2O.

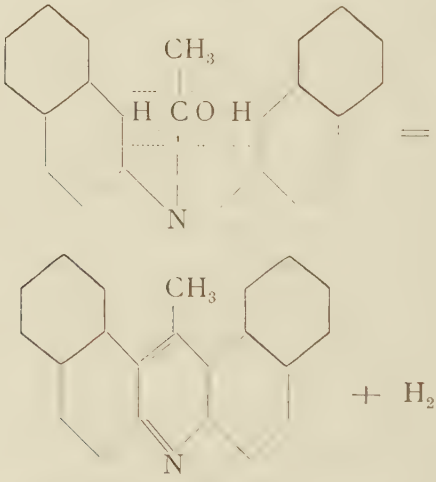
Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{15}N$:
C 90,6 %	90,1 %
H 5,17 %	5,12 %.

Stickstoffbestimmung:

Bei einem Barometerstande von 736 mm und einer Temperatur von 21° ergaben 0,1168 g Substanz 5,6 ccm Stickgas.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{15}N$:
N 5,28 %	4,78 %.

Darstellung des Methyl-β-β-Dinaphtakridins aus Acet-β-β-Dinaphtalid,



Die Richtigkeit der Annahme über den Mechanismus der Reaktion habe ich dadurch zu stützen ge-

sucht, dass ich direkt aus Acetyl-β-Dinaphtylamin das Akridinderivat bereitete, wobei ich auch das soeben geschilderte Methyldinaphtakridin vom Schmelzpunkt von 198–199° erhielt. Dem Methyl-β-β-Dinaphtakridin kommt also dieser Bildungsweise zufolge obige Formel zu.

Das Acet-β-β-Dinaphtalid[1] wird am besten erhalten durch Erwärmen von β-β-Dinaphtylamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Nach einigen Minuten ist die Reaktion beendet. Die Lösung wird hierauf in Wasser gegossen, wo das Acetyl-β-β-Dinaphtylamin als syrupdicke, gelblich weisse Masse ausfällt. Man erwärmt hierauf, um das überschüssige Anhydrid zu zerstören und krystallisiert das Acetylprodukt aus Alkohol um.

10 g des so erhaltenen Acetdinaphtalids werden mit 20 g Chlorzink im Ölbade acht Stunden auf 240° erhitzt. Die Schmelze, welche nach dem Erkalten ein sprödes, schwarzgrünes, glänzendes Produkt darstellt, wird in einem Gemenge von Alkohol und Salzsäure gelöst und hierauf mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Das Akridinderivat fällt schmierig aus. Um es rein zu erhalten, filtriert man das rohe Produkt ab, löst es in Benzol und filtriert abermals. Hierauf konzentriert man die Lösung soweit wie möglich. Die erkaltete Lösung versetzt man dann mit etwas Alkohol, worauf ein Teil des Körpers ausfällt. Man filtriert

[1] G. Benz, Ber. XVI, 20. Benz nahm die Acetylierung des β-β-Dinaphtylamins mit Acetylchlorid vor. Dieselbe gelingt aber besser und rascher mit Essigsäureanhydrid.

ab, konzentriert wieder das Filtrat und versetzt abermals mit Alkohol. Nachdem man einigemal so verfahren, erhält man eine Ausbeute von 1 g.

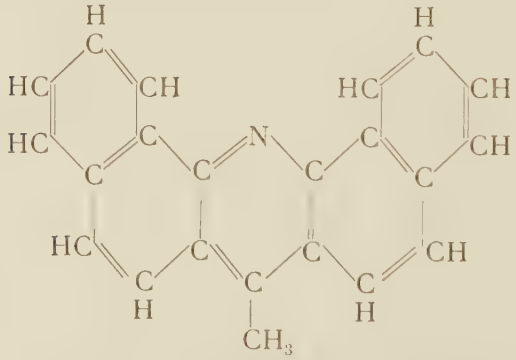
Dieser Körper ist identisch mit dem Produkt, das ich aus Acetyl-β-Naphtylamin erhielt.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

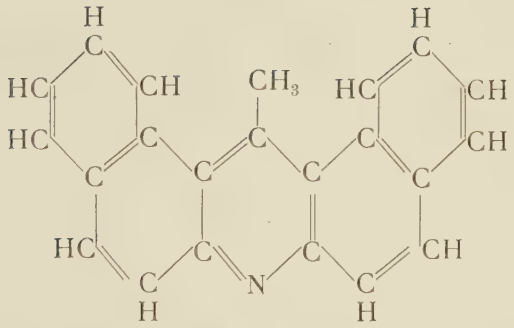
0,1411 g Substanz ergaben
0,4671 g CO_2 und
0,0692 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{15}N$:
C	90,3 %	90,1 %
H	5,44 %	5,12 %.

Der Unterschied in der Basizität der beiden Methyldinaphtakridine findet in ihren Formeln seine Erklärung, indem der Stickstoff beim β-β-Derivat in den zwei Orthostellungen noch Wasserstoffatome am Kohlenstoffatom stehen hat, während er im α-α-Derivat an den negativen, nur noch mit Kohlenstoff verbundenen Kohlenstoffatomen steht.

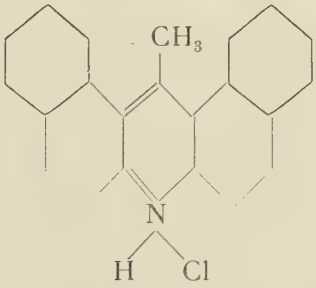


α-α-Derivat.



β-β-Derivat.

Das salzsaure Methyl-β-β-Dinaphtakridin,



Das salzsaure Salz besteht aus hellbraunen Nädelchen, die sich bei einer Temperatur von 140–150° in Base und Säure zersetzen. Es bildet sich durch direkte Vereinigung der Base mit überschüssiger, konzentrierter Salzsäure.

Platinsalz des Methyl-β-β-Dinaphtakridins,

$$[C_{22}H_{15}N.HCl]_2PtCl_4 \quad .$$

Das Platindoppelsalz wird erhalten durch Fällung der salzsauren Lösung mit Platinchlorid. Es bildet

goldgelbe Nädelchen, die wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser sind und selbst bei einer Temperatur von 240° unverändert bleiben.

Bestimmung des Platins:

0,1170 g Substanz ergaben, bei 100° zur Konstanz getrocknet, nach dem Glühen 0,0230 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $C_{44}H_{32}N_2Cl_6Pt$:
Pt 19,65 %	19,55 %.

Methyl-β-β-Dinaphtakridinpikrat,

$C_{22}H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Diese molekulare Verbindung bildet sich qantitativ aus der alkoholischen Lösung der Base und in Alkohol gelöster Pikrinsäure. Sie besteht aus nur unter dem Mikroskop erkennbaren, feinen prismatischen Nadeln, die selbst bei einer Temperatur von 250° sich nicht verändern. In kaltem Wasser ist dieses Pikrat sehr schwer löslich; kochendes Wasser dissoziiert es in Base und Pikrinsäure. In kaltem Alkohol ist es ebenfalls sehr wenig löslich, und selbst heisser Alkohol löst es nur sehr mässig. Noch geringer ist seine Löslichkeit in Benzol.

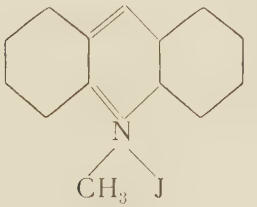
Zur Analyse wurde das mit Alkohol auf einem Saugfilter gewaschene und dann bei 120° getrocknete Rohprodukt verwandt.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

0,1352 g Pikrat gaben
0,3188 g CO_2 und
0,0435 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{28}H_{18}N_4O_7$:
C	64,3 %	64,36 %
H	3,57 %	3,44 %.

Akridinjodmethylat,



Bei einem leider vergeblichen Versuche, an die beiden im Vorhergehenden beschriebenen Methyldinaphtakridine Methyljodid bezw. Methylsulfat zu addieren, fand ich bei Durchsicht der diesbezüglichen Litteratur, dass das Akridinjodmethylat noch nicht analysiert, sowie noch nicht näher beschrieben ist, im Gegensatze zu seinem Homologen dem von Graebe und Caro [1] dargestellten Akridinjodäthylat, obwohl sich bereits H. Decker [2] und Pictet und Patry [3] mit ersterem beschäftigten.

[1] Ann. der Chem. u. Pharm. **158,** 274.
[2] Journal f. prkt. Chemie [2] **45,** 161.
[3] Berichte **35,** 2534.

Ich lasse deshalb im Nachfolgenden eine Beschreibung des Akridinjodmethylates, sowie eines Abkömmlings, des N-Methylakridiniumpikrates, welches ich aus ersterem durch Behandlung mit Pikrinsäure erhielt, folgen.

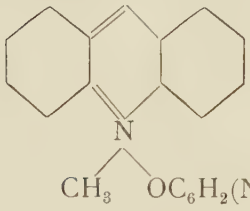
Das Akridinjodmethylat wird durch zweistündiges Erhitzen auf 100° von Akridin mit Methyljodid erhalten. Es bildet lange, dunkelrote Krystalle, die zwischen 210 und 215° unter Zersetzung schmelzen. Es ist im heissen Wasser leicht, im kalten schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und unlöslich in Äther. Nach längerem Kochen mit Wasser, ebenso nach längerem Liegen an der Luft und am Lichte, zersetzt es sich unter Rückbildung von Akridin. Mit Pikrinsäure reagiert es unter Bildung von N-Methylakridiniumpikrat und Abscheidung von Jodwasserstoff.

Analyse:

0,2041 g Substanz ergaben
0,3949 g CO_2 und
0,0694 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{12}NJ$:
C 52,7 %	52,4 %
H 3,77 %	3,7 %.

N-Methylakridiniumpikrat,



1 g Akridinjodmethylat wird in zirka 15 ccm Alkohol gelöst und hierauf mit einer alkoholischen Pikrinsäure-Lösung versetzt, worauf das Methylakridiniumpikrat als gelbes Krystallpulver ausfällt. Man saugt ab, wäscht mit Äther und krystallisiert aus heissem Wasser um. Die Ausbeute ist quantitativ.

Das N-Methylakridiniumpikrat ist wenig löslich in Alkohol und Benzol, leichter löslich in Wasser und krystallisiert in langen, goldgelben Nädelchen. Auffallend ist seine grosse Beständigkeit: selbst längeres Kochen mit Wasser oder Alkohol vermag es nicht in Base und Pikrinsäure zu dissoziieren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 191–192°.

C- und H-Bestimmung:

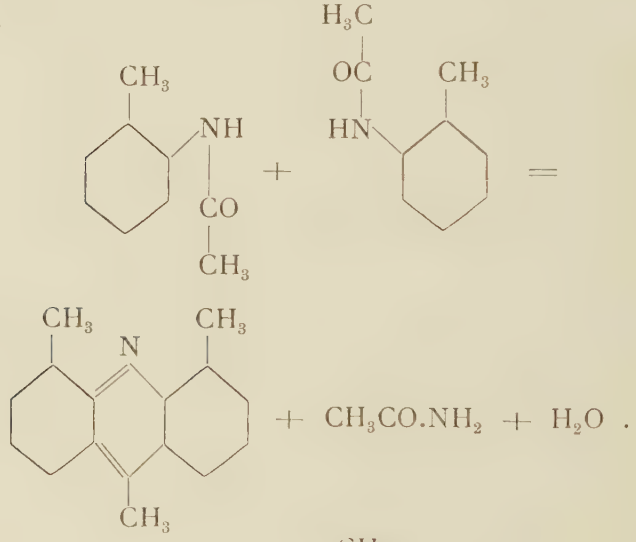
0,1451 g Substanz ergaben
0,3038 g CO_2 und
0,0466 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{14}N_4O_7$:
C	57,1 %	56,87 %
H	3,56 %	3,31 %.

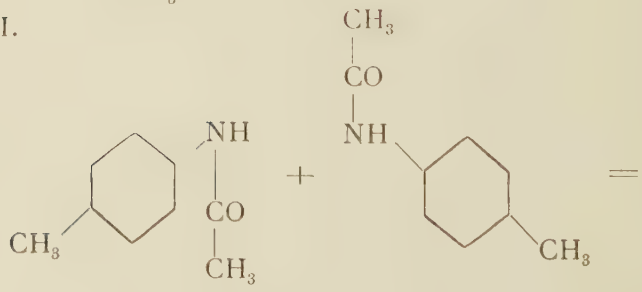
Zum Schlusse meiner Arbeit möchte ich noch erwähnen, dass ich, um zu neuen Akridinderivaten zu gelangen, noch zwei Versuche angestellt habe, deren Ergebnis leider kein günstiges war.

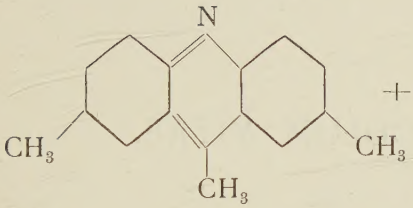
Analog der vorangehend beschriebenen Darstellung der Methyldinaphtakridine, versuchte ich aus o-Acettoluid und p-Acettoluid, welche ich beide selbst darstellte, neue Vertreter dieser Körperklasse zu erhalten, entsprechend folgenden Gleichungen:

I.



II.





$+ CH_3CONH_2 + H_2O$.

Ich erhitzte zuerst o-Acettoluid mit Chlorzink im Ölbade etwa 10 Stunden auf 240°. Die geringste Spur der dunkelbraun gefärbten Schmelze gab mit konzentrierter Schwefelsäure die charakteristische Akridinfluorescenz. Eine Isolierung des Körpers gelang aber nicht, auch dann nicht, als ich im Erhitzen bis auf 260° und 270° ging. Die in Alkohol und Salzsäure aufgenommene Schmelze wurde filtriert und die Lösung mit Ammoniak versetzt, worauf braune Schmieren ausfielen. Eine Reinigung derselben durch Alkohol, Benzol und Eisessig war nicht von Erfolg begleitet, ebensowenig die Destillation mit Wasserdampf. Obwohl sich zweifellos etwas Trimethylakridin gebildet hatte, so scheint es, dass bei dieser Reaktion der weitaus grösste Teil des Acettoluids verseift worden ist.

Auch der zweite Versuch mit Para-Acettoluid lieferte dasselbe ungünstige Resultat. Wie bei der Orthoverbindung, hatte sich wieder etwas Akridinderivat gebildet, was durch konzentrierte Schwefelsäure nachgewiesen wurde. Dass auch hier der grösste Teil des Acettoluids durch Verseifung in Toluidin zurückverwandelt wurde, ist mehr als wahrscheinlich.

CURRICULUM VITAE.

Ich, Anton Ferdinand Denk, wurde als Sohn des k. k. Militär-Tierarztes Ferdinand Denk am 14. Oktober 1873 zu Klattau in Böhmen geboren. Nach Absolvierung der Volksschule besuchte ich zunächst das Gymnasium in Stockerau, dann die Handelsschule in Wien. Hierauf bereitete ich mich ein Jahr lang zum Einjährig-Freiwilligen-Examen vor. Nachdem ich dieses am 29. Januar 1894 bestanden hatte, widmete ich mich dem kaufmännischen Berufe.

Im Herbst 1898 wurde ich als regulärer Studierender an der Zürcher Universität immatrikuliert und widmete mich dort zwei Semester lang dem Studium der Chemie und verwandter Fächer. Dann wandte ich mich nach Genf, wo ich drei Semester verblieb, und ging hierauf für ein Semester nach Basel. Im W.-S. 1901/1902 bezog ich wieder die Genfer Universität für drei Semester und im April 1903 die Universität Freiburg i. d. Schweiz, wo ich mich am 15. Juli 1903 der mündlichen Doktorprüfung unterzog.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.